

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENTAMT(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 44 12 138 A 1

(51) Int. Cl. 6:

C 23 C 22/80

C 23 C 22/34

C 23 C 22/07

(21) Aktenzeichen: P 44 12 138.5
 (22) Anmeldetag: 8. 4. 94
 (43) Offenlegungstag: 12. 10. 95

(71) Anmelder:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

Karmaschek, Uwe, 50127 Bergheim, DE; Mady,
Raschad, 50226 Frechen, DE

(54) Chromfreies Verfahren zur No-Rinse Behandlung von Aluminium und seinen Legierungen sowie hierfür geeignete wäßrige Badlösungen

(55) Verfahren zur Erzeugung von chromfreien Konversions-schichten auf Oberflächen von Aluminium und seinen Legierungen im No-Rinse-Verfahren durch Behandeln mit wäßrigen Lösungen mit einem pH-Wert zwischen 1 und 3,5, die Titan und/oder Zirkon sowie organische Filmbildner enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit Lösungen in Kontakt bringt, die
 a) 2,2 bis 22,0 g/l Zr(IV) und/oder 1,4 bis 14,0 g/l Ti(IV),
 b) 2,4 bis 24,0 g/l Orthophosphat,
 c) 3,0 bis 30,0 g/l Fluorid,
 d) 0,15 bis 1,5 g/l eines wasserlöslichen oder in Wasser homogen dispergierbaren organischen Filmbildners enthalten, und die Lösungen nach einer Einwirkungszeit zwischen einer und 40 Sekunden ohne Spülung bei einer Temperatur zwischen 50 und 125°C eintrocknet, sowie die für das Verfahren einsetzbaren wäßrigen Konzentrate.

DE 44 12 138 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 95 508 041/223

8/30

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Vorbereitung gereinigter Metallocberflächen, insbesondere von Bändern aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen für eine nachfolgende Beschichtung mit organischen Überzügen, wobei insbesondere an die Fertigung von Metallwaren für Architekturanwendungen und für den Lebensmittel-Verpackungsbereich gedacht ist.

Im Rahmen der chemischen Behandlung von Metallocberflächen, beispielsweise für den nachfolgenden Auftrag von Lacken, Klebern und/oder Kunststoffen, sind heute sogenannte "No-Rinse"-Verfahren allgemein bekannt. Hierzu wird in einer ersten Stufe die Metallocberflächen von Öl, Schmutz und anderen Rückständen gereinigt. Eventuelle Rückstände von Chemikalien aus dieser ersten Stufe werden durch Spülen mit Wasser beseitigt. In der jetzt nachfolgenden Verfahrensstufe wird die saubere Metallocberfläche mit einer wäßrigen Badlösung benetzt, die nicht mehr abgespült, sondern *in situ* auf der Metallocberfläche getrocknet und dort zu einem Feststofffilm der Badbestandteile umgewandelt wird. Durch solche Überzüge kann die Oberflächenbeschaffenheit, insbesondere bezüglich Korrosionsschutz und Haftung nachfolgend aufgebrachter Abdeckschichten substantiell verbessert werden. In dem umfangreichen einschlägigen druckschriftlichen Stand der Technik sind ursprünglich häufig Behandlungslösungen vorgeschlagen worden, die 6wertiges Chrom enthalten ("Gelbchromatierung"). Wegen des toxischen Charakters von Cr(VI) benötigen diese Verfahren bzw. dabei anfallende Spülwässer eine aufwendige Abwasseraufbereitung. Auch Verfahren, die Chrom ausschließlich in der dreiwertigen Stufe einsetzen (DE-A 32 47 729), können wegen der zunehmenden Forderungen nach völliger Chromfreiheit nicht völlig befriedigen.

Die chromfreie Konversionsbehandlung von Aluminiumoberflächen mit Fluoriden von Bor, Silicium, Titan oder Zirkonium allein oder in Verbindung mit organischen Polymeren ist zur Erzielung eines permanenten Korrosionsschutzes und zur Erzeugung einer Grundlage für eine anschließende Lackierung prinzipiell bekannt: Die US-A-5 129 967 und US-A-4 921 552 offenbaren Behandlungsbäder für eine No-Rinse-Behandlung (dort als "dried in place conversion coating" bezeichnet) von Aluminium, enthaltend

- a) 10 bis 16 g/l Polyacrylsäure oder deren Homopolymere,
- b) 12 bis 19 g/l Hexafluorozirkonsäure,
- c) 0,17 bis 0,3 g/l Fluorwasserstoffsäure und
- d) bis zu 0,6 g/l Hexafluorotitansäure.

EP-B-8 942 offenbart Behandlungslösungen, vorzugsweise für Aluminiumdosen, enthaltend

- a) 0,5 bis 10 g/l Polyacrylsäure oder eines Esters davon und
- b) 0,2 bis 8 g/l an mindestens einer der Verbindungen H₂ZrF₆, H₂TiF₆ und H₂SiF₆, wobei der pH-Wert der Lösung unterhalb von 3,5 liegt,

sowie ein wäßriges Konzentrat zum Wiederauffrischen der Behandlungslösung enthaltend

- a) 25 bis 100 g/l Polyacrylsäure oder eines Esters davon,
- b) 25 bis 100 g/l von mindestens einer der Verbindungen H₂ZrF₆, H₂TiF₆ und H₂SiF₆, und
- c) einer Quelle freier Fluoridionen, die 17 bis 120 g/l freies Fluorid liefert.

DE-C 24 33 704 beschreibt Behandlungsbäder zur Erhöhung der Lackhaftung und des permanenten Korrosionsschutzes auf u. a. Aluminium, die 0,1 bis 5 g/l Polyacrylsäure oder deren Salze oder Ester sowie 0,1 bis 3,5 g/l Ammoniumfluorozirkonat, berechnet als ZrO₂, enthalten können. Die pH-Werte dieser Bäder können über einen weiten Bereich schwanken. Die besten Ergebnisse werden im allgemeinen erhalten, wenn der pH bei 6—8 liegt.

US-A-4 992 116 beschreibt Behandlungsbäder für die Konversionsbehandlung von Aluminium mit pH-Werten zwischen etwa 2,5 und 5, die mindestens drei Komponenten enthalten:

- a) Phosphationen im Konzentrationsbereich zwischen $1,1 \times 10^{-5}$ bis $5,3 \times 10^{-3}$ mol/l entsprechend 1 bis 500 mg/l,
- b) $1,1 \times 10^{-5}$ bis $1,3 \times 10^{-3}$ mol/l einer Fluorosäure eines Elements der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si (entsprechend je nach Element 1,6 bis 380 mg/l) und
- c) 0,26 bis 20 g/l einer Polyphenolverbindung, erhältlich durch Umsetzung von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Aminen.

WO 92/07973 lehrt ein chromfreies Behandlungsverfahren für Aluminium, das als wesentliche Komponenten in saurer wäßriger Lösung 0,01 bis etwa 18 Gew.-% H₂ZrF₆ und 0,01 bis etwa 10 Gew.-% eines 3-(N-C₁₋₄alkyl-N-2-hydroxyethylaminomethyl)-4-hydroxystyrol-Polymeren verwendet.

Die Deutsche Patentanmeldung P 43 17 217.2 beschreibt ein Verfahren zur Vorbehandlung von Oberflächen aus Aluminium oder seinen Legierungen vor einer zweiten, permanent korrosionsschützenden Konversionsbehandlung, bei dem man die Oberflächen mit sauren wäßrigen Behandlungslösungen in Kontakt bringt, die komplexe Fluoride der Elemente Bor, Silicium, Titan, Zirkon oder Hafnium einzeln oder im Gemisch miteinander in Konzentrationen der Fluoro-Anionen von insgesamt zwischen 100 und 4000, vorzugsweise 200 bis 2000 mg/l enthalten und einen pH-Wert zwischen 0,3 und 3,5, vorzugsweise zwischen 1 und 3, aufweisen. Dabei können die Behandlungslösungen zusätzlich Polymere vom Typ der Polyacrylate und/oder der Umsetzungspro-

dukte von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Hydroxylgruppen-haltigen Aminen in Konzentrationen unter 500 mg/l, vorzugsweise unter 200 mg/l enthalten. Phosphorsäure ist ein weiterer fakultativer Bestandteil dieser Bäder.

US-A-4 136 073 beansprucht ein chromfreies Behandlungsverfahren für Aluminiumoberflächen, bei dem man die Oberflächen mit sauren (pH 1,2 bis 5,5) wäßrigen Lösungen in Berührung bringt, die einen organischen Filmbildner und eine lösliche Titanverbindung im Gewichtsverhältnis Polymer : Titan zwischen 100 : 1 und 1 : 10 enthalten. Die bevorzugte Titankonzentration beträgt zwischen 0,01 und 5 Gew.-%.

Die vorliegende Erfindung geht von der Aufgabe aus, ein chromfreies "No-Rinse"-Verfahren der eingangs geschilderten Art bzw. hierfür geeignete Behandlungsmittel zu schaffen, die für Architekturanwendungen und insbesondere für die Anwendung auf dem Sektor der Lebensmittelverpackung geeignet sind. Hierbei sind insbesondere die für Lebensmittelanwendungen typischen Anforderungen wie beispielsweise Sterilisierbarkeit der aus dem behandelten Material hergestellten Verpackung und die Vermeidung des Abziehens der Beschichtung beim Öffnen von Dosen ("Feathering") zu erfüllen. Gleichzeitig soll durch das erfundungsgemäße Verfahren eine gleichmäßige, optisch ansprechende Finish-Lage auf der Metallocberfläche erzeugt werden, die beispielsweise bei den nachfolgenden Überschichtungen mit Klarlacken den ästhetischen Anforderungen genügt, die insbesondere auf dem Bereich der Verpackung von Lebensmitteln gewünscht werden.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Erzeugung von chromfreien Konversionschichten auf Oberflächen von Aluminium und seinen Legierungen im No-Rinse-Verfahren durch Behandeln mit wäßrigen Lösungen mit einem pH-Wert zwischen 1 und 3,5, die Titan und/oder Zirkon sowie organische Filmbildner enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit Lösungen in Kontakt bringt, die

- a) 2,2 bis 22,0 g/l Zr(IV) und/oder 1,4 bis 14,0 g/l Ti(IV),
- b) 2,4 bis 24,0 g/l Orthophosphat,
- c) 3,0 bis 30,0 g/l Fluorid,
- d) 0,15 bis 1,5 g/l eines wasserlöslichen oder in Wasser homogen dispergierbaren organischen Filmbildners

enthalten, und die Lösungen nach einer Einwirkungszeit zwischen einer und 40 Sekunden ohne Spülung bei Temperaturen zwischen 50 und 125°C auf der Oberfläche eintrocknet.

Vorzugsweise enthalten die Behandlungslösungen

- a) 4,3 bis 13,0 g/l Zr(IV) und/oder 2,8 bis 8,5 g/l Ti(IV),
- b) 4,8 bis 14,3 g/l Orthophosphat,
- c) 6,0 bis 18,2 g/l Fluorid,
- d) 0,28 bis 0,82 g/l eines wasserlöslichen oder in Wasser homogen dispergierbaren organischen Filmbildners.

Dabei erfüllen solche Behandlungslösungen die unterschiedlichen Anforderungen an das Verhalten der Beschichtung am besten, die sowohl Ti(IV) als auch Zr(IV) enthalten, wobei ein Gewichtsverhältnis Ti:Zr im Bereich 3 : 1 bis 1 : 3 besonders bevorzugt ist. Der pH-Wert der Lösungen soll vorzugsweise zwischen 1,5 und 2,5 liegen. Das Fluorid setzt man vorzugsweise als komplexgebundenes Fluorid, beispielsweise als TiF_6^{2-} oder ZrF_6^{2-} ein.

Der organische Filmbildner ist zweckmäßigerweise ein synthetisches Polymeres mit einem hinreichenden Gehalt an freien Carboxylgruppen, die seine Wasserlöslichkeit bzw. homogene Dispergierbarkeit in Wasser im verfahrensgemäßen pH-Wertbereich sicherstellen. Geeignet sind insbesondere Polymere von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, die gegebenenfalls auch beschränkte Mengen an Copolymeren sowie den entsprechenden Estern, Nitrilen und/oder Amiden enthalten können. Bevorzugte organische Filmbildner sind klar lösliche Polyacrylsäuren, die insbesondere im pH-Bereich der wäßrigen Behandlungsbäder ihre Klarlöslichkeit behalten. Im allgemeinen handelt es sich dabei um Polyacrylsäuren eines nicht zu hohen Molekulargewichtes, beispielsweise solche mit Molekulargewichten von 20 000 bis etwa 150 000, vorzugsweise von 40 000 bis etwa 100 000.

Im erfundungsgemäßen Verfahren wird eine konventionell gereinigte und gespülte Metallocberfläche nach Spülen mit vollentsalztem Wasser und Trocknung und/oder nach Abquetschen des Wasserfilms in an sich beliebiger Weise mit der wäßrigen Behandlungslösung derart benetzt, daß zweckmäßigerweise pro Quadratmeter der Fläche etwa 3 bis 10 ml, vorzugsweise etwa 4 bis 8 ml der wäßrigen Behandlungslösung aufgetragen werden.

Die erfundungsgemäßen wäßrigen Behandlungslösungen können auf die vorgereinigten Metallbänder in jeder Applikationsart aufgebracht werden, die geeignet ist, einen gleichmäßigen definierten Flüssigfilm in den angegebenen Mengenbereichen auf der Metallocberfläche zu erzeugen. Bewährt haben sich insbesondere das Walzenauftragsverfahren mit zwei oder drei Walzen ("Chemcoater"), aber auch ein Benetzen des Bandes durch Sprühen oder Tauchen mit anschließendem Abquetschen des überschüssigen Flüssigkeitsfilms durch beispielsweise Kunststoff-beschichtete Egalisierwalzen oder regelbare Luftrakele ist anwendbar. Die Temperatur der Behandlungslösung kann zwischen 15 und 50°C liegen. Vorzugsweise wählt man die Temperatur zwischen 20 und 35°C.

Man läßt den aufgetragenen Flüssigfilm für eine Reaktionsdauer von etwa 1 bis 40 Sekunden auf die Metallocberfläche einwirken, woraufhin der Film getrocknet und bei erhöhter Temperatur thermisch behandelt wird. Die Verfahrensstufen des Einwirks auf die Metallocberfläche und der Trocknung können allerdings auch zusammengefaßt werden. Nach dem Trocknen verbleibt auf der Metallocberfläche ein verformungsfähiger wasserunlöslicher Feststofffilm mit einer flächenbezogenen Masse von etwa 50 bis 350 mg/m², vorzugsweise von etwa 100 bis 250 mg/m². Die Trocknung und/ oder die thermische Behandlung des aufgebrachten Flüssigkeitsfilms bzw. der damit aufgetragenen Chemikalien kann im Temperaturbereich von etwa 50 bis 125°C erfolgen, wobei der Bereich zwischen 50 und 80°C bevorzugt ist.

Für die reinigende Vorbehandlung der erfundungsgemäß zu benetzenden Metalloberflächen sind sowohl saure wie alkalische Reiniger geeignet. Die mit der erfundungsgemäßen wäßrigen Behandlungslösung erzielten Schichten liefern ein gleichmäßiges Finish ohne Verfärbungen des Grundmaterials. Sie erfüllen in Kombination mit nachfolgend aufgebrachten geeigneten organischen Beschichtungen die Forderungen für den Sektor der Lebensmittelverpackungen.

Die Erfinbung betrifft weiterhin die für dieses Verfahren geeigneten wäßrigen Konzentrate der Behandlungslösungen. Vorteilhafterweise stellt man die Konzentrate so ein, daß sie zur Anwendung in dem erfundungsgemäß Verfahren mit 2 bis 50 Gewichtsteilen Wasser pro Gewichtsteil Konzentrat verdünnt werden.

10 Beispiele

Innerhalb der üblichen Prozeßfolge für "No-Rinse-Produkte" mit den Stufen

1. Reinigung und Entfettung
Verwendung von tensidhaltigen alkalischen oder sauren Reinigungsmitteln (z. B. RIDOLINE® C 72 oder RIDOLINE® 124/120 E) im Spritzverfahren bei einer Behandlungstemperatur von 50–65°C und Behandlungszeiten von 8–20 s,
2. Spülen mit Betriebswasser,
3. Spülen mit VE-Wasser,
4. Trocknung,
5. Applikation der Vorbehandlung in der "No-Rinse-Technologie"
Laborapplikation mit einer "Lackschleuder" mittels Zentrifugalkraft; 5 Sekunden schleudern mit 550 Umdrehungen/Minute, Badtemperatur 30°C. Badzusammensetzung siehe Tab. 1. pH-Wert der Bäder; 2,0,
6. Trocknung: Umlufttrockenschrank, 70°C,
7. Lackierung

erfolgte die eigentliche Oberflächenvorbehandlung gemäß Pkt. 5 mit Varianten in nachfolgenden Tabellen.

Tabelle 1 enthält erfundungsgemäße Badzusammensetzungen, Tabelle 3 Vergleichsbeispiele, in denen entweder die Phosphat- oder die Polymerkomponente weggelassen wurde. Prüfergebnisse hierzu sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

35 Tabelle 1

Badzusammensetzungen

	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3	Beisp. 4	Beisp. 5
Ti ⁴⁺	-	7,1 g/l	3,6 g/l	7,1 g/l	3,6 g/l
Zr ⁴⁺	10,8 g/l	-	5,4 g/l	5,4 g/l	10,8 g/l
PO ₄ ⁻³	12,0 g/l				
F ⁻	13,5 g/l	16,9 g/l	15,2 g/l	23,7 g/l	22,0 g/l
O.P.*	0,7 g/l				
F.F.**	6 ml/m ²				

* organischer Filmbildner: Polyacrylsäure "Acrylsol A1" der Firma Rohm & Haas

** Flüssigfilm auftrag

60 Mit den oben genannten Varianten wurden folgende Metall- bzw. Gesamtschichtauflagen erzielt, nachdem der Flüssigfilm bei 70°C eingetrocknet wurde (Tabelle 2):

Tabelle 2
Schichtauflagen

	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3	Beisp. 4	Beisp. 5
Ti	-	43 mg/m ²	22 mg/m ²	43 mg/m ²	22 mg/m ²
Zr	65 mg/m ²	-	33 mg/m ²	32 mg/m ²	65 mg/m ²
G.S.***	222 mg/m ²	220 mg/m ²	220 mg/m ²	293 mg/m ²	295 mg/m ²

*** Gesamtschichtauflage

Testergebnisse

1. Architekturbereich

Legierung: Al 99,5

AlMn1Mg 0,5

Lacksystem: 1-Schicht-Polyester "PE-25" Fa. Bollig & Kemper

a) T-Bend-Test

(Biegung der Blechkante um 180° und Tesaband-Abriß)

1 = sehr gut; kein Abriß

5 = mangelhaft; völliger Abriß

Al 99,5 AlMn1Mg 0,5

Blech nur entfettet	5	5
Vergleich: Gelbchromatierung (Alodine ^R 1200, Henkel KGaA)	4	4
Beisp. 1	5	5
Beisp. 2	2	1
Beisp. 3	3	3
Beisp. 4	1	1
Beisp. 5	2	2

b) Münztest

(Mit der Kante einer Münze wird im Winkel von 45° der Lack kräftig abgekratzt)

Beurteilung:

1 = Decklack wird abgekratzt, Primer bleibt unbeschädigt oder 1-Komponentenlack wird nicht beschädigt

55

2 = Primerbeschädigung < 5% oder 1-Komp.-Lackbeschädigung < 5%

40

3 = Primerbeschädigung max. 30% oder 1-Komp.-Lackbeschädigung max. 30%

45

4 = Primerbeschädigung bis 75% oder 1-Komp.-Lackbeschädigung bis 75%

50

5 = Primerbeschädigung 100% oder 1-Komp.-Lackbeschädigung 100

60

A199,5 A1Mn1Mg0,5

5	Blech nur entfettet	5	5
	Vergl: Gelbchromatierung (Alodine® 1200, Henkel KGaA)	3	5
10	NO-RINSE-Vorbehandlung (Cr ⁶⁺ -haltig, Alodine® NR 6012S, Henkel KGaA)	1	1
15	Beisp.1	5	5
	Beisp.2	1	2
	Beisp.3	3	3
20	Beisp.4	1	1
	Beisp.5	2	2

25 2. Lebensmittel sektor

Featheringtest

Legierung: AlMg5
 30 Lacksystem: Dexter/Midland L3E 692 S
 Beurteilung: Nach dem Kochen eines lackierten Blechabschnittes in VE-Wasser wird das Aufreißen des Verschlusses einer Getränkedose simuliert.
 1 = sehr gut: sauberer Abriß; kein überstehender oder fehlender Lack
 5 = mangelhaft: ein ca. 1 mm oder größerer überstehender Lackfilm ist feststellbar.
 35 Abstufung: 1—5

AlMg5

40	Blech nur entfettet	4—5
	Vergleich: No-Rinse-Vorbehandlung (Cr(III)-haltig: Alodine® NR 6207 R, (Henkel KGaA)	1
	Beisp. 1	1—2
45	Beisp. 2	1
	Beisp. 3	1—2
	Beisp. 4	1
	Beisp. 5	1

50

55

60

65

VergleichsbeispieleTabelle 3: Badzusammensetzungen

	Vergl.1	Vergl.2	Vergl.3	Vergl.4	Vergl.5	Vergl.6	Vergl.7	Vergl.8	Vergl.9	Vergl.10
Ti ⁴⁺	-	7,1 g/l	3,6 g/l	7,1 g/l	3,6 g/l	-	7,1 g/l	3,6 g/l	7,1 g/l	3,6 g/l
Zr ⁴⁺	10,8 g/l	-	5,4 g/l	5,4 g/l	10,8 g/l	10,8 g/l	-	5,4 g/l	5,4 g/l	10,8 g/l
P0 ₄ -3	-	-	-	-	-	12,0 g/l				
F ⁻	13,5 g/l	16,9 g/l	15,2 g/l	23,7 g/l	22,0 g/l	13,5 g/l	16,9 g/l	15,2 g/l	23,7 g/l	22,0 g/l
O.P.*	0,7 g/l	-	-	-	-	-				
F.F.**	6 ml/m ²									

* organischer Filmbildner: Polyacrylsäure "Acrylso1 Al" der Firma Rohm & Haas

** Flüssigfilm auftrag

Tabelle 4: Prüfergebnisse der Vergleichsbeispiele

Vergleichsbeispiele	T-Bend-Test Al99,5/AlMn1Mg0,5	Münztest Al99,5/AlMn1Mg0,5	Featheringtest AlMg5
Vergl.1	5	5	5
Vergl.2	4	5	5
Vergl.3	4	5	5
Vergl.4	4	5	4-5
Vergl.5	4	5	4-5
Vergl.6	5	4-5	4-5
Vergl.7	5	5	5
Vergl.8	5	5	5
Vergl.9	5	5	5
Vergl.10	5	5	5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von chromfreien Konversionsschichten auf Oberflächen von Aluminium und seinen Legierungen im No-Rinse-Verfahren durch Behandeln mit wäßrigen Lösungen mit einem pH-Wert zwischen 1 und 3,5, die Titan und/oder Zirkon sowie organische Filmbildner enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit Lösungen in Kontakt bringt, die

- 5 a) 2,2 bis 22,0 g/l Zr(IV) und/oder 1,4 bis 14,0 g/l Ti(IV),
- b) 2,4 bis 24,0 g/l Orthophosphat,
- c) 3,0 bis 30,0 g/l Fluorid,
- 10 d) 0,15 bis 1,5 g/l eines wasserlöslichen oder in Wasser homogen dispergierbaren organischen Filmbildners

enthalten, und die Lösungen nach einer Einwirkungszeit zwischen einer und 40 Sekunden ohne Spülung bei Temperaturen zwischen 50 und 125°C auf der Oberfläche eintrocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösungen

- 15 a) 4,3 bis 13,0 g/l Zr(IV) und/oder 2,8 bis 8,5 g/l Ti(IV),
- b) 4,8 bis 14,3 g/l Orthophosphat,
- c) 6,0 bis 18,2 g/l Fluorid,
- d) 0,28 bis 0,82 g/l eines wasserlöslichen oder in Wasser homogen dispergierbaren organischen Film-

20 bildners

enthalten.

3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösung sowohl Titan als auch Zirkon enthält, wobei das Gewichtsverhältnis Ti : Zr vorzugsweise im Bereich 3 : 1 bis 1 : 3 liegt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner ein carboxylgruppenhaltiges Polymer, insbesondere ein Homo- und/oder Copolymerisat von Acryl und/oder Methacrylsäure ist und eine mittlere Molmasse zwischen 20 000 und 150 000, vorzugsweise zwischen 40 000 und 100 000 aufweist.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösung eine Temperatur zwischen 15 und 50°C, vorzugsweise zwischen 20 und 35°C aufweist.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösung einen pH-Wert zwischen 1,5 und 2,5 aufweist.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösung zu einem Flüssigfilm mit einer Auflage zwischen 3 und 10 ml/m², insbesondere zwischen 4 und 8 ml/m² auf die Metalloberfläche aufgetragen wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man den Flüssigfilm bei einer Temperatur zwischen 50 und 100°C eintrocknet.

9. Wäßriges Konzentrat, das durch Verdünnen mit 2 bis 50 Gewichtsteilen Wasser pro Gewichtsteil Konzentrat die anwendungsfertige Behandlungslösung zur Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 ergibt.

40

45

50

55

60

65